

NARIZ ELECTRÓNICA ¿HERRAMIENTA PARA LA CALIDAD EN LA INDUSTRIA AGROALIMENTARIA?

Correa E.C.⁽¹⁾⁽³⁾; Barreiro P.⁽²⁾⁽³⁾; Ruiz-Altisent M.⁽²⁾⁽³⁾, Chamorro C.⁽¹⁾

evacristina.correa@upm.es

⁽¹⁾Escuela Universitaria de Ingenieros Técnicos Agrícola. UPM

⁽²⁾Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos. UPM

⁽³⁾Laboratorio de Propiedades Físicas y Técnicas Avanzadas en Agroalimentación LPF-TAG.

El término “sentido electrónico” refiere la posibilidad de reproducir los sentidos humanos mediante matrices de sensores y sistemas de reconocimiento de patrones. La nariz electrónica ha sido uno de los dispositivos que más expectativas ha despertado, aunque como se verá en este artículo su estado de desarrollo es aún incipiente cuando se compara con la complejidad del sentido del olfato humano.

Este artículo revisa las posibilidades de aplicación de las narices electrónicas en el ámbito agroalimentario desde un punto de vista realista, en función tanto de los parámetros que caracterizan a los sensores que constituyen las matrices sensitivas de estos equipos, como de la selección de la aplicación correcta.

1. Los sentidos electrónicos

En la última década, se ha producido un rápido desarrollo comercial y tecnológico de las tecnologías de los “sentidos electrónicos” o “e-senses”. El primer sentido en ser instrumentalizado fue el oído de forma que han aparecido una serie de mecanismos que podríamos llamar “orejas electrónicas” que han sido desarrollados para aplicaciones industriales como por ejemplo la detección de termitas. El sentido con más desarrollo industrial es el del tacto, en el cual se basan muchas aplicaciones para ordenadores como los “joy-sticks”, las pantallas táctiles, etc... que generan varios millones de dólares al año de beneficios. Los “ojos electrónicos” están teniendo en la actualidad un amplio desarrollo para aplicaciones biométricas como por ejemplo tecnologías de reconocimiento del iris del ojo para asegurar la seguridad de las transacciones bancarias.

Las narices electrónicas (NE) y más recientemente la lengua electrónica son ya una realidad industrial existiendo más de 20 compañías que comercializan este tipo de productos. Desde 1986 se han solicitado más de 250 patentes para proteger las innovaciones en sensores

y sistemas específicos y la Unión Europea ha realizado grandes esfuerzos en I+D con la financiación de proyectos (Galdikas et al. 2001).

El desarrollo industrial de las NE ha sido de hecho el comienzo o spin-off de nuevas compañías (se adjunta un listado de empresas al final de este artículo), muchas de ellas asociadas a laboratorios de investigación y universidades. Muchas de estas empresas presentan algunas particularidades comunes: por un lado son compañías con un elevado capital y coste de sus acciones a pesar de presentar un bajo nivel de negocio ya que las ventas son relativamente pequeñas ascendiendo a aproximadamente 15 millones de dólares con un coste de la unidad entre 15.000\$ y 100.000\$, y por otro los costes en I+D están siendo financiados en gran parte con fondos públicos. A pesar del esfuerzo realizado en I+D las tecnologías desarrolladas en el campo de las NE tienen en la actualidad su aplicación principal en el laboratorio y no realmente en plantas o factorías para el control de la calidad o monitorización de procesos. Es por tanto una tecnología en cartera que merece la pena explorar en sus aspectos más técnicos para comprender mejor sus luces y sombras.

2. Posibilidades de aplicación de las NE en la industria agroalimentaria y comparación con otros procedimientos

Las NE son equipos desarrollados con el objetivo de conseguir la caracterización instrumental del aroma de los alimentos, así a la NE se le atribuyen un amplio rango de aplicaciones potenciales en la industria de la alimentación (Mielle, 1996):

- Valoración de la calidad en productos no procesados y manufacturados
- Supervisión de operaciones básicas en industria agroalimentaria: cocinado, fermentación, mezclado, macerado, tostado etc...
- Control de producto almacenado
- Evaluación del envejecimiento y maduración de vinos, quesos, productos cárnicos etc...
- Monitorización de la interacción producto-envase

Tradicionalmente la medida del olor en estos procesos agroalimentarios es llevada a cabo por expertos específicamente entrenados, empleándose circunstancialmente paneles de catadores como instrumento para la descripción del aroma y la cuantificación de los diversos descriptores. Desde un punto de vista analítico la combinación de la cromatografía de gases (CG) y la espectrometría de masas (EM), permite caracterizar perfectamente un olor,

identificando y cuantificando los distintos volátiles que lo componen, información que es muy diferente a la del olfato humano. La aparición de las NE en los años 90 suscitó un gran interés ante la posibilidad de realizar una evaluación objetiva y global del olor de las muestras, aunque como veremos en el siguiente apartado es difícil alcanzar la complejidad del sentido del olfato humano.

3. Origen conceptual de las narices electrónicas

Gardner y Bartlett (1993) definieron la NE como: “un instrumento compuesto por un conjunto de sensores químicos electrónicos con especificidad parcial y un apropiado sistema de reconocimiento de patrones, capaz de reconocer olores simples o complejos”(Mielle 1996). La NE puede considerarse como una copia muy simplificada del órgano olfativo humano (ver Figura 1).

Células receptoras y “cilia” son reemplazadas por sensores de gases no específicos que reaccionan con diversos compuestos volátiles, no hay mucus en el que las moléculas olorosas puedan disolverse pero éstas se adsorben sobre el recubrimiento sensible de los sensores. La transducción de la señal desde los receptores olfativos es reemplazada en una NE por circuitos de acondicionamiento de la señal convirtiéndola normalmente en una señal eléctrica de voltaje, y por último la codificación de la señal neuronal para poder reconocer un olor y su intensidad en los humanos es sustituida en la NE por algún tipo de reconocimiento de patrones (Lacey and Osborn 1998)

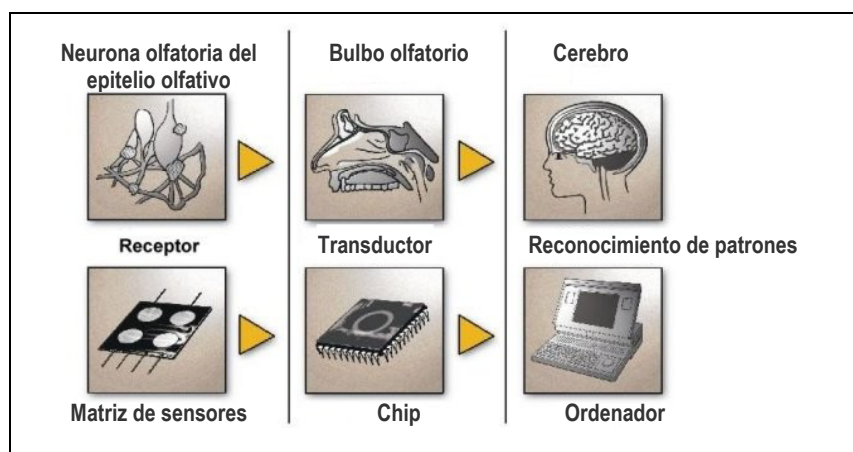


Figura 1. Elementos básicos de una NE versus sistema olfativo humano (Gayoso 2003).

Al igual que en los humanos, es una técnica de análisis global, ya que no se necesita identificar concienzudamente cada uno de los distintos constituyentes de un olor sino

reconocerlo. Sin embargo no hay que olvidar que los sistemas actualmente disponibles no trabajan exactamente igual que una nariz humana ya que no detectan los mismos volátiles que ésta además de presentar mucha menor sensibilidad: la nariz humana presenta un umbral de detección que típicamente se sitúa entre 1000 ppm y menos de 1 ppt (ver Tabla 1), de ahí que algunos autores prefieran llamar a estos equipos sensores de gases y no NE para que no exista esa asociación directa entre este equipo y la nariz humana (Mielle 1996).

Aspecto	Nariz Humana	NE
Nº de células receptoras olfativas / sensores	40 millones	4 a 32
Área de mucus olfativo / sensores	5 cm ²	1 cm ²
Nº de cilia por célula receptora olfativa	10-30	---
Concentración media para umbral de detección del almizcle	0.00004 mg/l de aire	Desconocida

Tabla 1. Capacidad sensitiva de la nariz humana respecto de la NE (Lacey and Osborn 1998).

4. Tipos de sensores a emplear en una NE

En una NE el componente principal es el sensor o detector químico, que es el dispositivo que convierte la interacción entre el material sensible y el compuesto químico en una señal eléctrica. Se pueden utilizar dos tipos de recubrimientos sensibles:

- ✓ INORGÁNICOS, tales como óxidos de metal (SnO₂, TiO₂, etc.). La ventaja de utilizar materiales inorgánicos es su estabilidad y pureza, aunque resultan también mucho más difíciles de modificar y por tanto de obtener recubrimientos con variedad de propiedades en cuanto a selectividad y sensibilidad, y
- ✓ ORGÁNICOS, su gran ventaja es que pueden ser estructuralmente modificados usando distintos métodos de síntesis con lo que sus propiedades de sensibilidad pueden afinarse. Esto exige comprender a nivel molecular los mecanismos de interacción entre el material sensible y el compuesto a detectar para introducir modificaciones racionales. El inconveniente fundamental es que en ocasiones la falta de estabilidad de los compuestos orgánicos crea problemas en la respuesta de los sensores.

Los sensores químicos se pueden también clasificar en función del principio de operación que utilicen. Las propiedades más empleadas son conductividades, voltajes, capacidades, calentamientos, masas o constantes ópticas las cuales cambian al variar la concentración de las especies químicas que interaccionan con el recubrimiento sensible del sensor (ver tabla 2).

TIPO DE SENSOR	PRINCIPIO DE OPERACIÓN
Semiconductores de óxido de metal (MOS) Polímeros orgánicos conductores (CP)	Variación de la conductividad a través de un material semiconductor que actúa como recubrimiento sensible
Transistor efecto campo de semiconductores de óxido de metal (MOSFET)	Variación de la conductividad a través de una capa de material semiconductor que actúa como amplificador de la interacción entre el analito y el recubrimiento sensible que es una capa de metal.
Amperométricos	Variación de la magnitud de la corriente generada por la reacción electroquímica del analito al oxidarse o reducirse sobre un catalizador en la superficie de un electrodo.
Capacitancia	Variación de la constante dieléctrica del polímero que actúa como recubrimiento sensible cuando un analito se adsorbe sobre él.
Calorimétricos	Variación del calor de adsorción que se genera al adsorberse el analito sobre el recubrimiento sensible depositado sobre dos metales diferentes de cuya unión resulta un voltaje, voltaje que varía con el calor adsorbido.
Microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM) Onda acústica de superficie (SAW)	Variación de la frecuencia de oscilación de un cristal de cuarzo sobre cuyo recubrimiento sensible se adsorben las moléculas gaseosas incrementando la masa que soporta dicho cristal.
Ópticos de fibra óptica	Variación de la propiedad óptica (índice de refracción, intensidad de luz) de un haz de luz al pasar a través de una capa o recubrimiento sensible sobre el que se han adsorbido las moléculas gaseosas de la muestra de interés.
Ópticos de colorimetría	Obtención de un patrón de cambio cuantitativo de color por diferencia de la imagen RGB de una matriz compuesta por diferentes recubrimientos sensibles antes de ser expuesta a la mezcla gaseosa, de la imagen después de la exposición.

Tabla 2. Clasificación de los distintos tipos de sensores de gases en función de su principio de operación.

De entre todos los sensores disponibles en el mercado los más empleados hasta el momento en la fabricación de equipos comerciales de NE son los semiconductores de óxidos de metal, los polímeros conductores, las microbalanzas de cristal de cuarzo y los de onda acústica de superficie.

5. Ventajas e inconvenientes de los distintos principios de detección

La dificultad de transferir las diversas aplicaciones de laboratorio de las NE a la industria se ha traducido en la aparición de estudios de revisión exhaustivos relativos a la fiabilidad de los distintos principios de detección: Mielle 1996 ,Di Natale 1999; Bartlett, Elliot, and Gardner 1997; Franck 1999; Sarig 2000; Strathmann and Weimar 2000. De ellos se deduce que algunos sensores son especialmente característicos por su sensibilidad (MOS, MOSFET, amperométricos), y otros por combinar especificidad y sensibilidad (SAW y ópticos). Los principales inconvenientes son la lentitud de recuperación (MOS), el envejecimiento (QCM), la deriva (CP, SAW), la falta de reproducibilidad de los sensores para los distintos lotes de fabricación (CP; MOSFET, QCM, SAW), falta de reproducibilidad de la respuesta respecto a condiciones ambientales (humedad relativa, dióxido de carbono), y el coste (CP, ópticos, SAW y amperométricos). Por todo ello, la combinación de sensores de distinta naturaleza parece una alternativa interesante, ya que de esta de manera se potencian las características individuales de los distintos sensores reduciéndose a la vez sus inconvenientes. La redundancia de los sensores de menor coste y las técnicas de transferencia de calibración y de atenuación de las fuentes de variación externa como la ortogonalización de parámetros externos (EPO) son fundamentales en el desarrollo de aplicaciones robustas.

6. Aplicabilidad en el ámbito de la industria agroalimentaria: Dos ejemplos

La permeabilidad de la industria agroalimentaria a esta tecnología es todavía reducida y no es de extrañar dados los traspiés de las aplicaciones iniciales fruto de un exceso de entusiasmo inicial, así como de un desconocimiento profundo de las aplicaciones desde el punto de vista industrial. La correcta elección de la aplicación es un principio básico que pasa por la identificación de procesos con alta variabilidad cualitativa y cuantitativa en la composición gaseosa. En este sentido consideramos de especial interés la supervisión dinámica de procesos de fabricación de alimentos, y de almacenamiento y conservación de productos frescos. Por otra parte la identificación de procesos químicos anómalos es más sencilla que la cuantificación de componentes cualitativos aún lejos de una aplicación real y más viable cuanto mayor es la especificidad de los sensores.

6.1. Ejemplo de aplicabilidad de una NE: Detección de “hinchamiento tardío”-en quesos semiduros y duros.

Los hinchamientos en quesos se caracterizan por la aparición en la masa de cavidades no propias del tipo de queso en cuanto a su número, tamaño o forma. Provocan convexidad de las superficies planas, puede haber agrietamiento o rotura de la corteza, el queso al ser golpeado emite un sonido hueco y se desarrollan sabores (sabores y olores) desagradables. Los hinchamientos tardíos aparecen durante el proceso de maduración afectando por tanto en mayor medida a los quesos duros y semiduros. La aparición de este defecto está ligada a la presencia de la bacteria *Clostridium tyrobutiricum* que en determinadas condiciones de anaerobiosis y pH elevado, es capaz de fermentar la lactosa produciendo cantidades anormalmente elevadas de CO₂, H₂ y ácido butírico cuya acumulación provoca la hinchazón que da nombre a este defecto del queso.(Alfa Laval and Tetra Pak 1995).

El ácido butírico es un ácido graso libre de cadena corta que se identifica como uno de los principales contribuyentes del aroma característico del queso aportando un olor al que se le aplica el descriptor de “ácido graso libre” aroma que se identifica con el estándar o referencia de “20ppm de ácido butírico”(Singh, Drake, and Cadwallader 2003). Sin embargo este compuesto tiene un efecto negativo sobre el aroma del queso a medida que aumenta su concentración, aportando a los quesos, como los que sufren el defecto de la hinchazón tardía, un aroma a rancio, también descrito como amargo o como a jabón que además de resultar desagradable es fácilmente identificable incluso por un olfato no entrenado. Se han descrito (Muset and Rodríguez 2000) incrementos en la emisión de ácido butírico del orden del 80% como consecuencia de la actividad del *C. tyrobutiricum*. Por tanto desde el punto de vista cuantitativo como desde el punto de vista cualitativo existe una gran diferencia ente la emisión aromática de un queso con maduración normal y la correspondiente a un queso con hinchazón tardía. Estas serían las condiciones idóneas para abordar con ciertas garantías de éxito el potencial uso de una Nariz Electrónica en el control de cámaras de maduración de quesos para la detección precoz de hinchazón tardía.



18.6 mg de ácido butírico/ 100 g ES

Pieza queso tipo Gouda con maduración normal



99.8 mg de ácido butírico/100 g ES

Pieza queso tipo Gouda con hinchazón tardía

6.2. Ejemplo de no aplicabilidad de un Nariz Electrónica: detección de la presencia de grupos sulfidrilos en queso manchego artesanal.

La forma más usual de clasificar los quesos se basa principalmente en la ausencia de defectos, como se ha visto en el apartado anterior este sistema de clasificación negativa puede adaptarse con éxito a la aplicación de una Nariz Electrónica en el control de calidad de la producción industrial. Sin embargo este sistema de clasificación no es satisfactorio en el caso de productos o variedades con especificidades locales o artesanales en los cuales se prefiere una clasificación positiva que enfatice en las características originales del producto. Este sería el caso del queso manchego artesanal en el que la Denominación de Origen (DO) exige que la leche que se emplea para su fabricación sea leche de oveja cruda (sin pasteurizar), por diferenciación con el queso manchego industrial elaborado a partir de leche pasteurizada. Algunos paneles de catadores han sido capaces de detectar en algunos quesos clasificados como manchegos artesanales notas muy ligeras del descriptor como “a cocido” olor asociado a la referencia o estándar “leche desnatada calentada a 85°C durante 30 min” (Singh, Drake, and Cadwallader 2003). Este aroma se debe a la presencia de grupos sulfidrilos lo que indicaría que la leche empleada ha sufrido al menos una termización prolongada hasta pasteurización en contra de los requisitos exigidos por la DO. (la DO realiza de forma rutinaria la prueba analítica de la fosfatasa a los quesos artesanales para detectar tratamientos térmicos excesivos de la leche empleada).

La nota a cocido descrita por los catadores es muy ligera puesto que el tratamiento térmico causante nunca llega a los descritos para el estándar, el olor a cocido sería sólo ligeramente detectable en leche y su identificación en quesos exige un catador entrenado y experimentado. Esta aplicación exige por parte de la técnica de control no sólo umbrales de detección muy bajos, sino umbrales de reconocimiento muy bajos, características que no se aúnan en una NE pero que si cumple el análisis sensorial mediante panel de catadores.

En cualquier caso y siempre partiendo de la primera premisa que es la adecuada elección de la aplicación, consideramos que es imprescindible la participación activa del usuario final en los últimos estadios del proceso de innovación, así como el estudio exhaustivo de fuentes de variación de difícil control. La atenuación de fuentes de variación no controladas mediante procedimientos de análisis de datos disponibles en el ámbito de la quimiometría y la adquisición de amplias bases de datos en el ámbito industrial serán el punto de apoyo para un futuro más prometedor de estos dispositivos.

7. Actividad empresarial en el ámbito de las NE

En la actualidad se observa una disminución en el número de empresas dedicadas al desarrollo de NE debido a la fusión entre compañías (por ejemplo la nueva empresa Applied Sensor Technologies surge de la fusión de la sueca Nordic Sensor Technologies y la alemana Motech) o la absorción de algunas empresas por otras más importantes (por ejemplo Cyrano Sciences Inc (USA) ha sido comprada por Smiths Group (USA), Element Ltd. por Skýrr Ltd (Islandia)), a la especialización hacia el desarrollo de sensores (Applied Sensor Technologies, e2v technologies (Reino Unido)) o simplemente por desaparición de las mismas, todo ello por razones de mercado. A continuación se presenta un listado de empresas que fabrican y comercializan NE:

- Airsense Analysis GMBH: <http://www.airsense.com/>
- AlphaMOS (Francia): <http://www.alpha-mos.com/>
- Chemsensing INC (USA): <http://www.chemsensing.com/>
- EADS-RST Rostock Raumfahrt und Umweltschatz GmbH (Dinamarca): <http://www.rst-rostock.de/>
- Environics Industry Oy (Finlandia): <http://www.environics.fi/>
- Electronic Sensor Technology Inc. (USA): <http://www.znose.com/index.htm>
- HKR-Sensorsysteme GmbH (Dinamarca). <http://hossbach.com//>

- Illumina (USA): <http://www.illumina.com/>
- INFICON (USA): <http://www.inficon.com>
- Lennartz Electronic GmbH (Dinamarca): <http://www.lennartz-electronic.de/>
- Bloodhound Sensors Ltd. (Reino Unido): <http://www.bloodhound.co.uk/bloodhound/>
- Microsensor Systems, Inc.(USA): <http://www.microsensorsystems.com>
- OligoSense nv (Bélgica) :<http://sch-www.uia.ac.be/struct/oligosense/>
- Osmetech plc (Reino Unido): <http://www.osmetech.plc.uk/>
- SENSOBI Sensoren GmbH (Alemania): <http://www.sensobi.com/index.htm>
- SMart Nose: <http://www.smartnose.com/>
- Technobiochip (Italia): <http://www.technobiochip.com>

8. Referencias

1. Alfa Laval, and Tetra Pak. 1995. *Dairy Processing Handbook*. Sweden: Tetra Pak Processing Systems.
2. Bartlett, P. N., J. M. Elliot, and J. W. Gardner. 1997. Electronic Noses and Their Application in the Food Industry. *Food Technology* 51, no. 12: 44-48.
3. Di Natale, C. 1999. Electronic Nose *Summer School "Sensors for Food Applications"*.
4. Franck, M. 1999. Solid State Chemical Sensors *Summer School "Sensors for Food Applications"*.
5. Galdikas, A., Z. Kancleris, D. Senulienė, and A. Setkus. 2001. Detection of Bacteria in Meat with Dynamic Electronic Nose_. *EURODEUR-AIRODEUR. La Metrologie des Odeurs et les Nez Electroniques*.
6. Gayoso, M. 2003. Aspectos Fisiológicos del Olfato humano. *I Reunión Científica sobre Aromas*.
7. Lacey, R. E., and G. S. Osborn. 1998. Application of Electronic Noses in Measuring Biological Systems. *ASAE Annual International Meeting* , 98-6116.
8. Mielle, P. 1996. "Electronic Nose" Towards the Objective Instrumental Characterization of Food Aroma. *Trends in Food Science & Technology* 7: 432-38.
9. Muset, G., and M. J. Rodríguez. 2000. Contenido de ácidos grasos libres volátiles de ciertas variedades de quesos argentinos comerciales. *Jornadas de desarrollo e innovación*.
10. Sarig, Y. 2000. Potential Applications of Artificial Olfactory Sensing for Quality Evaluation of Fresh Produce *Journal of Agricultural Engineering Research* 77, no. 3: 239-58.
11. Singh, T. K., M. A. Drake, and K. R. Cadwallader. 2003. Flavour of Cheddar cheese: a chemical and sensory perspective. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 2: 139-62.
12. Strathmann, S., and U. Weimar. 2000. Sensor Overview II: Semiconductor Based Transducers. *Second School of the European Network of Excellence on Artificial Olfactory Sensing*.